Ueber einige

disubstituierte Amidoacetone.

Inaugural-Dissertation

der hohen

Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Otto Dzimski

aus Putbus a. Rügen.

MARBURG.

Buchdruckerei von Joh. Hamel.

1898.

Ueber einige

disubstituierte Amidoacetone.

Inaugural-Dissertation

der hohen

Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Otto Dzimski

aus Putbus a. Rügen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

MARBURG.

Buchdruckerei von Joh. Hamel.

1898.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0126

Allgemeiner Teil.

Leitet man in Aceton in der Kälte Chlor ein, so wird zunächst nur ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt, erst bei längerer Einwirkung treten zwei und drei, bei erhöhter Temperatur sogar noch mehr Chloratome ein.

Es ist aber, um reine Körper zu erhalten, notwendig, die bei der Reaktion sich bildende Salzsäure unschädlich zu machen, weil diese sonst condensierend auf das Aceton wirkt.

Zur Darstellung des Monochloracetons giebt Fritsch[1]) eine Vorschrift an, nach der man den Körper leicht in grossen Mengen darstellen kann. Ich komme auf dieselbe im experimentellen Teil zurück.

Das Monochloraceton ist ein ausserordentlich reaktionsfähiger Körper, da sein Chloratom leich durch einwertige Reste ersetzbar ist.

Schon durch Behandeln mit den Karbonaten der Erdmetalle wird es in Acetol übergeführt.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + HCl$$

Ebenso wird durch Einwirkung von secundären Aminen das Chloratom durch den disubstituierten Amidrest ersetzt.

1) Ann. 279, 313.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,HNR_2 = \begin{array}{l} CH\ NR_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + HNR_2, HCl$$

So stellten R. Stoermer und O. Burkert[1]) das Piperidoaceton dar:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,HNC_5H_{10} = \begin{array}{l} CH_2NC_5H_{10} \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + HNC_5H_{10}, HCl$$

Die Muttersubstanz dieser Basen, das Amidoaceton aber aus Monochloraceton und Ammoniak darzusellen, gelingt nicht. Zwar giebt Chloëz[2]) an, es auf diesem Wege erhalten zu haben:

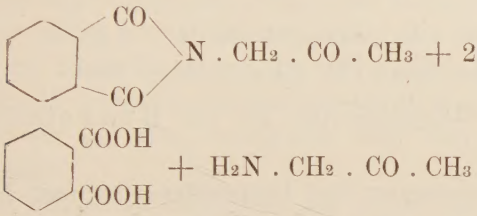
Er liess trocknes Ammoniak auf Monochloraceton einwirken, behandelte das Reaktionsprodukt mit absolutem Alkohol, verdunstete die alkoholische Lösung und zog den Rückstand mit Aether aus. S. Gabriel und G. Pinkus[3]) aber, die den Versuch häufig wiederholt haben, geben an, dass sich der nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibende Rückstand nur zum kleinsten Teil in Aether löst.

Der nach dem Verdunsten des Aethers dann hinterbleibende Rückstand löst sich nur zum kleinsten Teil in Wasser und die wässerige Lösung reduziert nur schwach Fehling'sche Lösung. Da nun nach den weiteren Versuchen letzgenannter Forscher Amidoaceton sehr leicht wasserlöslich ist, ausserdem ein grosses Reduktionsvermögen besitzt, so nehmen sie mit Recht an, dass nach dem Verfahren von

1) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 28, 1250.
2) Ann. chim. phys. [6] 9, 159.
3) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 26, 2197.

Chloëz im günstigsten Falle das Amidoaceton nur in sehr geringer Menge entsteht. Es ist ihnen aber auf folgenden Wegen gelungen, den Körper darzustellen:

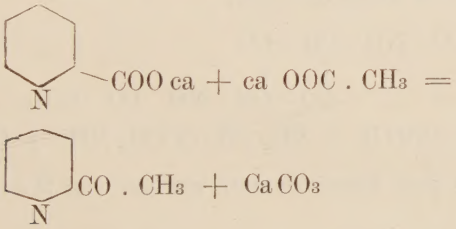
1) Durch Spalten des Acetonylphthalimids, indem sie es mit Salzsäure von 20 % vier Stunden lang kochten, welche Reaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



2) Durch Reduktion des Isonitrosoacetons entweder durch Zinnchlorür und Salzsäure, oder durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung.

$$CH_3 . CO . CH : NOH + 4H = CH_3 . CO . CH_2 NH_2 + H_2O.$$

Auch andere, teils substituierte, teils nicht substituierte Amidoketone sind schon dargestellt worden, so das α-Methylpyridylketon von C. Engler und P. Rosumoff[1]) durch trockne Destillation eines Gemisches von pikolinsauren und essigsauren Calcium:



Ebenso von C. Engler und F. W. Bauer[2]) das α-Aethylpyridylketon durch Destillation von pikolinsaurem und

1) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 24, 2527.
2) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 24, 2530.

propionsaurem Calcium und das β-Methylpyridylketon (C. Engler und W. Kiby[1]) aus nikotinsaurem und essigsaurem Calcium dargestellt.

E. Braun und V. Meyer[2]) stellten das Eso-Amidoacetophenon dar, indem sie das von Claisen entdeckte Isonitrosoacetophenon in salzsaurer Lösung durch Zinnchlorür reduzierten

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH : NOH + 4H =$$
$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . NH_2 + H_2O.$$

Auch ein Diamidoaceton ist von Rügheimer[3]) erhalten worden:

Durch Condensation von Hippursäureester (mit Natriumäthylat) erhielt er nach folgendem Schema:

$$C_6H_5\,CO . NH\,CH-CO\,OC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\quad H \quad\; H$$
$$H_5C_2O\,CO-CH . NH . CO . C_6H_5$$

einen Körper von der Constitution:

$$C_6H_5CO . NH . CH-CO$$
$$\qquad\qquad\quad | \quad\; |$$
$$CO-CH . NH . CO . C_6H_5.$$

Dieser spaltete sich durch Behandlung mit Säuren in Benzoësäure und Diamidoaceton

$$C_6H_5\,CO . NH . CH-CO \qquad + 3H_2O$$
$$\qquad\qquad\quad | \quad\; |$$
$$CO-CH . NH . CO . C_6H_5$$
$$= 2\,C_6H_5\,COOH + NH_2\,CH_2\,COCH_2\,NH_2 + CO_2.$$

Diacetonamin und Triacetonamin wurden von Heintz[4]) dargestellt.

---

1) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 22, 597.
2) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 21, 19 und 1269.
3) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 21, 3328.
4) Ann. 174, 144, 154 und 178, 315.

Götschmann[1]) und Eppinger[2]) studierten die Einwirkung von Methylamin und Aethylamin auf Aceton.

Ich habe nun in folgendem das Dimethylamidoaceton, das Diaethylamidoaceton, sowie mehrere Abkömmlinge derselben beschrieben. Einige bisher noch nicht dargestellte Derivate des Piperidoacetons habe ich ebenfalls angefügt.

Was den allgemeinen Charakter dieser Ketobasen anbetrifft, so bilden sie als Stickstoffbasen mit Säuren Salze, mit Gold- und Platinchlorid gut krystallisierende Doppelsalze und mit Jodmethyl wohlcharakterisierte Additionsprodukte. Andrerseits haben sie aber vollständig noch den Ketoncharakter beibehalten.

Sie bilden mit Phenylhydrazin Hydrazone, mit Hydroxylamin gut krystallisierende Oxime, kondensieren sich mit wasserfreier Blausäure zu Cyanhydrinen, die durch concentrierte Mineralsäuren zu den entsprechenden Oxyisobuttersäuren verseifbar sind.

Nur die Reduktion zu sekundären Alkoholen, welche ich beim Piperidoaceton versucht habe, wollte auf keine Weise gelingen.

---

1) Ann. 197, 38.
2) Ann. 204, 51.

Experimenteller Teil.

Das für die Arbeit notwendige Monochloraceton stellte ich nach den Angaben von Fritsch[1]) folgendermassen dar:

Zwei Kg. Aceton vom Siedepunkt 56°—58° wurden über Marmor (500 gr) unter guter Kühlung so lange durch einen mässigen Chlorstrom chloriert, bis fast aller Marmor aufbraucht war. Während der Operation wurden zunächst in sehr kleinen Portionen, später weniger vorsichtig, 1250 gr Wasser hinzugefügt, um das gebildete Chlorcalcium zu lösen. Man muss sich wohl hüten, besonders am Anfang der Reaktion zu viel Wasser auf einmal zuzufügen, weil sonst leicht das Chlor verschluckt wird, ohne in Reaktion zu treten, die dann aber plötzlich oft zu lebhaft eintritt.

Nun fügte ich noch etwas Marmor hinzu und liess an einem warmen Ort stehen, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte. Dann wurde die Flüssigkeit, welche zwei Schichten bildete, in einen Scheidetrichter gebracht, und die untere, hauptsächlich Chlorcalciumlösung, abgelassen. Die andere wurde der wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen und die Fraktion 118° 120° als Monochloraceton aufgefangen.

Es wird hierbei nur ungefähr der fünfte Teil des Acetons in Monochloraceton übergeführt, jedoch darf man die Chlo-

1) Ann. 279, 313.

rierung nicht weiter gehen lassen, weil sich sonst auch Dichloraceton bildet, welches sich vom Monochloraceton durch fraktionierte Destillation nicht trennen lässt, da sein Siedepunkt fast gleich dem der Mono-Verbingung ist.

Das so erhaltene Monochloraceton bildete eine farblose Flüssigkeit von ausserordentlich stehendem und zu Thränen reizendem Geruch.

Dimethylamidoaceton.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3$$

Das hierzu notwendige Dimethylamin stellte ich in ungefähr 30 % Lösung aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin dar:

100 gr dieses Salzes destillierte ich mit einer aus 150 gr rohem Aetznatron und fünf Liter Wasser hergestellten Lauge mit dem Hempel'schen Perlenaufsatz, wobei ich die entweichenden Dämpfe in einer gut gekühlten, mit 80 gr rauchender Salzsäure beschickten Vorlage auffing, bis keine alkalischen Dämpfe mehr übergingen. Den Inhalt der Vorlage dampfte ich dann auf dem Wasserbade zur Trockne ein und krystallisierte das so erhaltene, rohe, salzsaure Dimethylamin einmal aus Chloroform um, worauf ich es mit einem Ueberschuss von Natronlauge zersetzte und die freie Base in vorgelegtes Wasser destillierte. Die so erhaltene Flüssigkeit enthielt ungefähr 30 % Dimethylamin, wie durch Titration festgestellt wurde.

Von dieser Lösung wurden nun ungefähr 50 gr allmählich und unter starkem Umschütteln mit so viel Monochloraceton versetzt, bis dessen stechender Geruch deutlich hervortrat, der des Dimethylamins aber verschwunden war. Dabei erwärmte sich das Gemisch stark und färbte sich

rotbraun. Es wurde nun mit Wasserdämpfen destilliert, bis das Uebergehende nicht mehr alkalisch reagierte, das Destillat dann mit Salzsäure neutralisiert, auf ungefähr ein Drittel eingeengt und einmal mit Aether ausgeschüttelt, um etwas öliges Nebenprodukt von eigentümlichen Geruch zu entfernen. Nach dem Trennen vom Aether wurde es in einem Scheidetrichter von neuem mit Aether überschichtet und dann concentrierte Natronlauge in kleinen Portionen unter jedesmaligen, kräftigem Umschütteln im Ueberschuss zugegeben. Nach dem Abheben des Aethers wurde noch einigemale mit Aether nachgeschüttelt, und die vereinigten Auszüge im Wasserbade vom Aether befreit.

Die hierbei zurückbleibende, braune Flüssigkeit wurde nach 24 stündigem Trocknen mit Kaliumcarbonat der Destillation unterworfen, wobei zunächst etwas Aether überging, dann stieg das Thermometer schnell auf 123°, und bei dieser Temperatur destillierte der Rest bis auf einen sehr geringen Rückstand über.

Es war, wie sich aus der Analyse ergab, das gesuchte Dimethylamidoaceton.

Bildungsgleichung:

$$2\,(CH_3)\,NH + ClH_2\,C\,.\,CO\,.\,CH_3 =$$
$$(CH_3)_2\,N\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3 + (CH_3)_2 = NH\,.\,HCl.$$

Das Dimethylamidoaceton stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar von ätherisch-ammoniakalischem, keineswegs unangenehmen Geruch.

Es ist mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischbar. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch und reduciert Fehling'sche Lösung.

Aus der wässerigen Lösung wird es nicht, wie es beim Piperidoaceton der Fall ist, durch Erwärmen milchig abgeschieden.

Es hält sich viel länger farblos, wie das später beschriebene Diaethylamidoaceton

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,2748 gr gaben 0,5922 gr CO_2 und 0,2694 gr H_2O.

0,1782 gr gaben 21,8 ccm feuchten Stickstoff bei 756 mm und 23°.

Berechnet: für $C_5N_{11}NO$	Gefunden:
C = 59,40 %	C = 58,77 %
H = 10,89 „	H = 10,39 „
N = 13,86 „	N = 13,70 „

Salzsaures Dimethylamidoaceton.

$(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3, HCl$.

Löst man das wasserfreie Dimethylamidoaceton in Aether und leitet einen Strom von trocknem Chlorwasserstoff durch die Lösung, so scheidet sich das salzsaure Salz der Base zunächst krystallinisch ab. Es ist jedoch so ausserordentlich hygroskopisch und leicht zerfliesslich, dass es schon nach kurzer Zeit unter dem Aether zusammenballt.

Auf eine Analyse musste ich verzichten, weil meine Versuche, es in trockenem Zustande zu erhalten, vergebens waren.

Platindoppelsalz des Dimethylamidoacetons.

$[(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot HCl]_2 PtCl_4$.

Ein Gramm Dimethylamidoaceton wurde mit der etwa gleichen Menge Wasser verdünnt, dann verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion und darauf Platinchloridlösung (1 : 10) im Ueberschuss hinzugefügt.

Nach eintägigem Stehen hatten sich grosse, prachtvolle Krystalle des Platindoppelsalzes abgeschieden, die in Alkohol schwer, in Wasser etwas leichter löslich waren

Schmelzpunkt 176° unter Zersetzung. Derselbe konnte ebenso wie bei dem noch später zu beschreibenden Platindoppelsalz des Diaethylamidoacetons nur bei sehr langsamen Erhitzen constant gefunden werden.

Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1442 gr hinterliessen beim Glühen 0,0454 gr Pt.

Berechnet	Gefunden:
für $(C_5H_{11}NO \,.\, HCl)_2\, PtCl_4$	
Pt = 31,75 %	Pt = 31,49 %.

Golddoppelsalz des Dimethylamidoacetons.

$(CH_3)_2\, N \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3 \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$.

Dieses wurde ähnlich dem Platinsalz dargestellt, indem zur schwach salzsauren Lösung der Base ein Ueberschuss von Goldchloridlösung hinzugefügt wurde. Es fiel sofort als hellgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen analysenrein war.

In Wasser, sowie in Alkohol ist das Salz gleich schwer löslich.

Eine Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2230 gr hinterliessen beim Glühen 0,0996 gr Au.

Berechnet	Gefunden:
für $C_5H_{11}NOHCl \,.\, AuCl_3$	
Au = 44,37 %	Au = 44,66 %.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 145°—146°.

Dimethylamidoacetonjodmethylat.

(Trimethylacetonylammoniumjodid.)

$$(CH_3)_2 \,.\, \overset{\overset{CH_3}{/}}{N} \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3$$
$$\underset{\underset{J}{\backslash}}{}$$

Dimethylamidoaceton und Jodmethyl condensieren sich schon ausserordentlich heftig beim blossen Zusammenbringen. Darum thut man gut, die Base zunächst mit etwas Alkohol zu verdünnen und das Jodmethyl dann tropfenweise zuzugeben.

Die Verbindung scheidet sich bald krystallinisch ab und lässt sich aus Alkohol in prächtigen langen Nadeln krystallisiert erhalten.

In Wasser und Alkohol löst es sich ziemlich leicht, in Aether dagegen nicht.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 138°.

Eine Jodbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1934 gr gaben 0,1860 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_5H_{11}NO \cdot JCH_3$	
J = 52,26 %	J = 51,96 %.

Dimethylamidoacetoxim.

$(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CNOH \cdot CH_3$.

Eine concentrierte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin sättigte ich mit Natriumkarbonat und setzte dann Dimethylamidoaceton hinzu. Das Oxim schied sich bald in Gestalt dickköliger Tropfen ab, welche nach kurzer Zeit auch fest wurden Es wurde abgesaugt, ohne jedoch mit Wasser nachzuwaschen, weil es sich in diesem sehr leicht löst. Aus demselben Grunde musste auch die Hydroxylaminlösung ganz concentriert genommen werden.

Aus siedendem Benzol umkrystallisiert bildet es schöne Nadeln.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 99°.

Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, weniger in Benzol und Petroläther.

Bei 100° sublimiert es langsam bei gewöhnlichem Druck, im evakuierten Exsiccator sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich die Wände desselben wie mit Eisblumen bedecken.

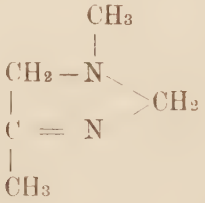
Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1266 gr lieferten 27,0 ccm feuchten Stickstoff bei 754 mm und 22°.

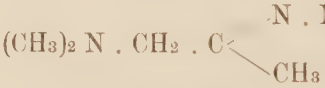
Berechnet	Gefunden:
für $C_5H_{13}N_2O$	
N = 24,14 %	N = 24,01 %.

Leitet man die Dämpfe des Oxims durch ein zum Glühen erhitztes Glasrohr, so destilliert ein basisches Oel, aus dem ich jedoch einen reinen Körper nicht erhalten konnte.

Es ist wohl die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass dabei unter Wasserabspaltung ein Dehydroglyoxalin-Derivat folgender Formel gebildet wird:



Dimethylamidoacetonhydrazon.



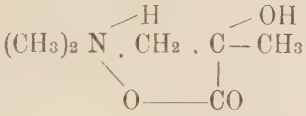
Dimethylamidoaceton und Phenylhydrazin condensieren sich beim blossen Zusammenbringen unter starker Erwärmung und Wasserabscheidung zu einem gelbbraunen Oel, welches ich aber auf keine Weise zum Erstarren bringen konnte. Selbst längeres Stehen in einer Kältemischung und häufiges Reiben der Gefässwand mit einem Glasstab war erfolglos.

Um ein Produkt zu erhalten, welches eine wenigstens einigermassen stimmende Analyse gab, verfuhr ich so, dass ich genau äquimolekulare Mengen zur Condensation anwendete und das so erhaltene Oel dann längere Zeit über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum trocknete.

Hiervon geben dann 0,1778 gr 33,8 ccm feuchten Stickstoff bei 756 mm und 22°.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{11}H_{17}N_3$	
N = 21,99 %	N = 21,42 %.

Dimethylamidooxyisobuttersäure.



Dimethylamidoaceton wurde mit dem gleichen Volum wasserfreier Cyanwasserstoffsäure 24 Stunden stehen gelassen und das Gemisch dann mit etwa dem vierfachen Volumen concentrierter Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler gelinde erwärmt, bis die ziemlich stürmische Reaktion eintrat. Durch diese wurde die überschüssige Blausäure zu Ameisensäure, und das durch Codensation des Dimethylamidoacetons mit der Blausäure gebildete Dimethylamidoacetoncyanhydrin zu Dimethylamidooxyisobuttersäure verseift, worauf die durch abgeschiedenes Chlorammonium breiig gewordene Flüssigkeit mit Wasssr verdünnt und in einer offenen Schale längere Zeit unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht wurde, um die Ameisensäure möglichst zu entfernen, worauf ich mit Kalilauge stark alkalisch machte und auf etwa ein Drittel einengte, um auch das bei der Reaktion gebildete Ammoniak möglichst zu beseitigen.

Jetzt neutralisierte ich genau (die Säure reagiert neutral, da sie jedenfalls ein inneres Salz analog der weiterhin beschriebenen Piperidooxyisobuttersäure bildet) mit Salzsäure, verdampfte auf dem Wasserbade zur Trockne und zog den fein zerriebenen Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol aus. Die vereinigten Auszüge wurden auf dem Wasserbade eingeengt, wobei schliesslich ein gelber Syrup zurückblieb. Im Vakuumexsiccator trocknete er nach einiger Zeit zu einer gelben, glasigen Masse ein, in der jedoch keine Spur von Krystallisation zu bemerken war.

Dass in ihm wirklich die Säure vorlag, konnte dadurch mit ziemlicher Sicherheit bewiesen werden, dass die wässrige Lösung Kupferhydroxyd, sowie unter Aufbrausen Kupfercarbonat zu einer tiefblauen Flüssigkeit analog der Piperidooxyisobuttersäure löst. Das Kupfersalz konnte aber auch auf keine Weise krystallisiert erhalten werden, ebensowenig wie das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz.

Diaethylamidoaceton.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3$$

Zur Darstellung dieser Base wurden zu 30 gr mit dem etwa gleichen Volumen Aether verdünntem Diaethylamin 19 gr (= ½ Molekül) Monochloraceton am Rückflusskühler langsam hinzutropfen lassen. Da die Flüssigkeit allmählich durch ausgeschiedenes salzsaures Diaethylamin dick breiig wurde, musste zuletzt fleissig umgeschüttelt werden.

Die zuerst ziemlich lebhaft verlaufende Reaktion wird zuletzt sehr träge, so dass sie, nachdem alles Monochloraceton eingetragen ist, durch längeres Sieden am Rückflusskühler auf dem schwach angeheizten Wasserbade zu Ende geführt werden muss.

Nachdem das Gemisch nun noch einige Stunden gestanden hatte, saugte ich ab und wusch mit etwas absolutem Aether nach. Die vereinigten Auszüge unterwarf ich nun der Destillation zunächst bei gewöhnlichem Druck, bis der Aether nahezu übergangen war; dann destillierte ich im luftverdünnten Raum bei 16 mm Druck weiter. Das Thermometer stieg sehr schnell auf 64°, und bei dieser Temperatur ging auch der ganze Rest mit schwach gelber Farbe über. Beim Abkühlen schieden sich aber daraus nach Krystalle von salzsaurem Diäthylamin ab, weshalb ich es in einer guten Kältemischung längere Zeit stehen liess, wieder absaugte und nochmals der Destillation im Vakuum unterwarf.

Jetzt war die Flüssigkeit analysenrein und erwies sich als das gesuchte Diaethylamidoaceton.

Die Bildungsgleichung ist folgende:

$$2\,(C_2H_5)_2NH + ClCH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3 =$$
$$(C_2H_5)_2N \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3 + (C_2H_5)_2NH \,.\, HCl$$

Die Ausbeute an Diaethylamidoaceton ist eine sehr gute, über 80 % der Theorie.

Die Base stellt frisch destilliert eine fast wasserhelle Flüssigkeit dar, die jedoch bald braun wird, ohne dabei wesentlich an Reinheit einzubüssen.

Mit Wasser, Aether und Alhohol ist sie in jedem Verhältniss mischbar. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Erwärmen nicht abgeschieden. Ihr Geruch ist nicht unangenehm ätherisch-ammoniakalisch.

Siedepunkte:

bei 10 mm Druck = 60°
bei 16 mm Druck = 64°
bei 760 mm Druck = 155°—156°,

letzterer unter geringer Zersetzung.

Die wässerige Lösung bläut rotes Lakmuspapier und reduciert Fehling'sche Lösung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1876 gr gaben 18,8 ccm feuchten Stickstoff bei 770 mm und 22°.

0,2454 gr gaben 0,5876 gr Kohlensäure und 0,2618 gr Wasser.

Berechnet für $C_7H_{15}NO$	Gefunden
N = 10.85 %	N = 11.20 %
C = 65,11 „	C = 65,30 „
H = 11,63 „	H = 11,85 „

Salsaures Diaethylamidoaceton.

$(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3, HCl$.

Das salzsaure Salz war durch Sättigen der Base mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen der so erhaltenen Lösung nicht in Krystallen zu erhalten, ich verfuhr darum so, dass ich die Base in absolut trocknem Aether löste und getrocknetes Salzsäuregas hineinleitete. Das Salz fiel dabei in schönen Krystallen aus, die schnell abgesaugt und dann sofort in den Exsiccator gebracht wurden.

Das Salz ist ausserordentlich hygroskopisch, wenn auch nicht so sehr, wie das des Dimethylamidoacetons, so dass doch eine stimmende Analyse erhalten wurde.

In Wasser, sowie in Alkohol ist es äusserst leicht löslich, garnicht dagegen in Aether.

0,2432 gr gaben 0,2086 gr AgCl.

Brechnet für $C_7H_{15}NO \cdot HCl$	Gefunden
Cl = 21,45 %	Cl = 21,21 %

Platindoppelsalz des Diaethylamidoacetons.

$(C_7H_{15}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Wird Diaethylamidoaceton mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und hierzu Platinchloridlösung gefügt, so kry-

stallisiert nach kurzem Stehen im Exsiccator das Platindoppelsalz in prachtvollen, grossen Krystallen aus.

Dieselben sind in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, in Alkohol lösen sie sich wenig.

Der Schmelzpunkt wurde genau, wie bei dem entsprechenden Salz des Dimethylamidoacetons zu 176° gefunden.

Die Analyse ergab folgendes:

0,2831 gr hinterliessen beim Glühen 0,0827 gr Pt.

Berechnet	Gefunden:
für $(C_7 H_{15} NOHCl)_2 PtCl_4$	
Pt = 29,13 %	Pt = 29,21 %.

Golddoppelsalz des Diaethylamidoacetons.

$(C_2H_5)_2N . CH_2 CO . CH_3 . HCl, AuCl_3$.

Salzsaure Diaethylamidoacetonlösung giebt mit Goldchlorid sofort eine gelbe Trübung und das Golddoppelsalz scheidet sich als gelbes Oel ab, welches aber im Gegensatz zum Golddoppelsalz des Dimethylamidoacetons selbst bei langem Stehen in der Kältemischung nicht fest wird. Ausserdem zersetzt es sich sehr bald unter Abscheidung von metallischem Gold.

Seine Löslichkeit in Wasser ist sehr gering.

Auf eine stimmende Analyse konnte man seiner so leichten Zersetzlichkeit wegen kaum rechnen.

Diaethylamidoacetonjodmethylat.

(Diaethylmethylacetonylammoniumjodid.)

$$(C_2H_5)_2 \overset{\diagup CH_3}{\underset{\diagdown J}{N}} . CH_2 CO . CH_3$$

Während bei der entsprechenden Verbindung des Dimethylamidoacetons die beiden Componenten sich schon beim

blossen Zusammenbringen unter starker Wärmeentwickelung vereinigen, ist es in diesem Falle notwendig, das Gemisch von Diaethylamidoaceton und Jodmethyl anzuwärmen, um die Reaktion einzuleiten. Das Reaktionsprodukt bildet eine dicke, ölige Masse, welche, wenn sie einige Zeit bei 100° getrocknet ist, beim Erkalten im Exsiccator krystallinisch erstarrt. An der Luft zerfliesst sie jedoch wieder sehr schnell.

In Wasser, sowie Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, in Aether nicht.

Eine Analyse des möglichst sorgfältig getrockneten Präparates ergab folgendes Rasultat:

0,2814 gr gaben 0,2385 gr Ag J.

Berechnet für $C_8 H_8 NOJ$	Gefunden
J = 46,86 %	J = 45,80 %.

Trotz mehrfacher Versuche war es der ausserordentlich hygroskopischen Eigenschaften des Körpers wegen nicht möglich, eine besser stimmende Analyse zu erzielen.

Diaethylamidoacetoxim.

$(C_2H_5)_2 N . CH_2 . C NOH . CH_3$.

Salzsaures Hydroxylamin wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und dann so viel Natriumkarbonat hinzugefügt, bis keine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid mehr eintrat. Dann fügte ich unter gutem Umschütteln Diaethylamidoaceton hinzu, welches sich zuerst löste. Sehr bald schied sich aber ein helles Oel ab, welches, nachdem die Mischung in Eiswasser gestellt war, schnell erstarrte. Diese Abscheidung war das Oxim.

Es wurde zur weiteren Reinigung nach dem Trennen von der Mutterlauge in einer Mischung von einem Teil Alkohol mit zwei Teilen Wasser gelöst und diese Lösung dann

der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Das Oxim scheidet sich dabei in Form von zollangen, glänzenden, flachen Säulen ab.

Dieselben waren in allen versuchten Lösungsmitteln: Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther u. s. w. sehr leicht löslich, verhältnismässig am wenigsten noch in Wasser.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0776 gr gaben 13,5 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 758 mm.

Berechnet für $C_7H_{16}NO$	Gefunden:
N = 19,44 %	N = 19,65 %.

Platindoppelsalz des Diaethylamido-acetoxims.

$[(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CNOH \cdot CH_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$.

Dieses Salz wird sehr leicht erhalten, wenn man eine Lösung des Oxims in wenig Salzsäure mit Platinchloridlösung mischt und der Verdunstung im Exsiccator bei möglichst niedriger Temperatur überlässt. Nach einigem Stehen scheidet es sich in grossen, prächtigen Krystallen ab, welche in Wasser etwas, in Alkohol aber nur sehr wenig löslich sind.

Mehrere Platinbestimmungen ergaben einen um so grösseren Platingehalt, je höher die Temperatur beim Eindunsten der Lösung war. Man muss daher annehmen, dass sich das Salz sehr leicht unter Abscheidung von vielleicht Platinsalmiak oder Platin zersetzt.

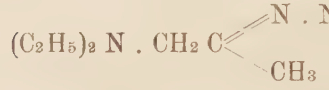
Ein ganz analoges Verhalten beobachtete Rumpel[1]) bei dem Platidoppelsalz des Oxims vom Trimethylacetophenylammoniumchlorid.

1) Inaug.-Dissert. Marburg 1897.

Die noch am besten stimmende Analyse war folgende: 0,0852 gr gaben 0,0256 gr Pt.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{14}H_{34}N_4O_2Cl_2PtCl_4$	
Pt = 27,83 %	Pt = 30,04 %.

Diaethylamidoacetonhydrazon.



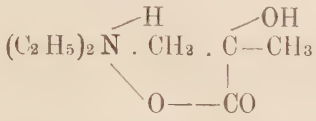
5 gr salzsaures Phenylhydrazin und 7,5 gr krystallisiertes essigsaures Natron wurden in 50 gr Wasser gelöst und 4 gr Diaethylamidoaceton unter gutem Umschütteln hinzugethan. Die Flüssigkeit wurde schnell trübe, und nach 24 Stunden hatten sich geringe Mengen einer gelben, flockigen Masse abgeschieden, die aber zur Analyse nicht hinreichend waren.

Da durch längeres Stehen die Menge derselben kaum vermehrt wurde, so verfuhr ich dergestalt zur Darstellung des Hydrazons, dass ich genau in molekularem Verhältnis Keton und Phenylhydrazin zusammenbrachte. Die Condensation ging freiwillig unter ziemlich starker Erwärmung und Abscheidung von Wasser vor sich, das Reaktionsprodukt wurde aber wie bei dem entsprechenden des Dimethylamidoacetons nicht einmal in einer Kältemischung fest. Zur Analyse wurde die ölige Substanz nach längerem Verweilen im Exsiccator unter häufigem Umrühren verwendet.

0,1958 gr gaben 32,6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 761,5 mm.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{13}H_{21}N_3$	
N = 19,17 %	N = 18,89 %.

Diaethylamidooxyisobuttersäure.



Um diese Säure herzustellen, verfuhr ich ähnlich, wie bei der Dimethylamidooxyisobuttersäure. Das Keton wurde mit wasserfreier Blausäure condensiert, das Condensationsprodukt dann aber mit ziemlich concentrierter, reiner Schwefelsäure verseift. Darauf wurde mit viel Wasser verdünnt, mit Aetzbaryt im Ueberschuss versetzt, um die Schwefelsäure in Bariumsulfat überzuführen, dann filtriert und der auf dem Filter verbleibende Rückstand gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde hierauf auf dem Wasserbade auf etwa die Hälfte eingedampft und dann längere Zeit ein Kohlensäurestrom hindurch geleitet, um das überschüssige Baryumhydroxyd zu entfernen, worauf ich vorsichtig verdünnte Schwefelsäure hinzufügte, bis sie keine Trübung mehr im Filtrat hervorrief. Jetzt wurde nach abermaligem Filtrieren vollständig eingedampft, wobei die Säure als gelber Syrup zurückblieb, der aber jedenfalls wie die Dimethylamidooxyisobuttersäure nicht krystallinisch wurde.

Alle Versuche, ihn in eine krystallisierende Verbindung überzuführen, schlugen fehl. Weder mit den verschiedensten Säuren noch Basen war ein krystallisierender Körper zu erhalten.

Dass in ihm aber wirklich, wenigstens zum grossen Teil die Diaethylamidooxyisobuttersäure vorlag, liess sich neben seiner Darstellungsmethode daraus mit Sicherhit schliessen, dass sich Kupferhydroxyd, wie auch Kupferkarbonat (letzteres unter Kohlensäureentwicketung) in der wässerigen Lösung des Syrups beim Kochen schnell mit tiefblauer Farbe löst.

Dieses Kupfersalz konnte auch nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Silbernitrat wird durch die wässerge Lösung der Säure in der Wärme stark reduciert.

Derivate des Piperidoacetons.

Das zu den folgenden Versuchen nötige Piperidoaceton stellte ich nach den Angaben von R. Stoermer und O. Burkert[1]) dar: Piperidin (2 Moleküle) wurden mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt und hierzu Monochloraceton (1 Molekül) am Rückflusskühler zugefügt. Dann wurde noch einige Zeit erwärmt und abgesaugt.

Das Filtrat wird nach dem Verjagen des Aethers im Vakuum destillirt; da es jetzt aber noch etwas salzsaures Piperidin enthält, wird es einen Tag in eine gute Kältemischung gestellt, filtriert und nochmals destilliert.

Siedepunkt 195° bis 197° bei gewöhnlichem Druck.

Versuch, das Piperidoaceton zu Piperpropylalkin zu reducieren.

Das Piperidoaceton $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ zu dem entsprechenden sekundären Alkohol, dem schon von Ladenburg[2]) beschriebenen Piperpropylalkin

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C{<}^{H}_{OH}CH_3$$

zu reducieren versuchte ich zunächst auf folgende Weise:

10 gr. Piperidoaceton wurden in 50 gr. Wasser gelöst und diese Lösung während vier Stunden mit 125 gr. Natriumamalgam von 4 % Na Gehalt unter sehr häufigem Um-

1) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 28, 1250.
2) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 14, 1880.

schütteln stehen gelassen. Es hatte sich nach dieser Zeit eine ölige Flüssigkeit abgeschieden, welche ich abhob und mit ätherischen Ausschüttelungen der wässrigen Flüssigkeit vereinigte.

Nachdem hiervon der Aether verjagt war, wurde der Rest im luftverdünnten Raum (20 mm) destilliert, wobei er bei 99°, dem Siedepunkt des Piperidoacetons, überging. Die Annahme, dass ich es mit noch unverändertem Piperidoaceton zu thun hatte, bestätigte sich leider. Mit Jodmethyl versetzt, erwärmte sich nämlich das Destillat unter Abscheidung öliger Tropfen, welche bald erstarrten und aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt des Jodmethylats vom Piperidoaceton 126° zeigten.

Da in diesem Falle die Reduktion also noch nicht eingetreten war, wurde derselbe Versuch noch einmal wiederholt, aber unter Anwendung von viel mehr Natriumamalgam, welches allmälig innerhalb dreier Tage in die wässrige Piperidoaceton-Lösung eingetragen wurde. Dann wurde ebenfalls wieder ausgeäthert und aus den Auszügen der Aether verjagt, wobei eine Flüssigkeit zurückblieb, die ebenfalls mit grosser Heftigkeit sich mit Jodmethyl vereinigte.

Dieses Jodmethylat aus Alkohol umkrystallisiert zeigte aber nicht den Schmelzpunkt 126°, es war sogar beim Siedepunkt der Schwefelsäure noch nicht geschmolzen.

Da das Jodmethylat des Piperidins dieselbe Eigenschaft hat, so schien es sehr wahrscheinlich, dass hier eine Spaltung des Piperidoacetons unter Rückbildung von Piperidin einerseits und Aceton, resp. Isopropylalkohol andrerseits eingetreten war. Um dieses nachzuweisen wurde ein andrer Teil des Aetherrückstandes mit Salzsäure angesäuert und darauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Das Destillat gab starke Jodoformreaktion, was übrigens Piperidoaceton nicht thut.

Letzteres hätte ja auch durch Dissocierung des etwa vorhandenen salzsauren Salzes mit übergehen können.

Der Destillationsrückstand wurde nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen mit Platinchloridlösung versetzt und zur Krystallisation einige Tage in den Exsiccator gestellt.

Schon nach kurzer Zeit krystallisierte ein schönes Platindoppelsalz aus, welches den Schmelzpunkt 198°, wie das des Piperidins hatte.

Um es noch weiter zu charakterisieren wurde eine Platinbestimmung gemacht, welche folgendes Resultat ergab:

0,1332 gr. hinterliessen 0,0444 gr. Pt.

Berechnet	Gefunden
für $(C_5H_{12}NCl)_2PtCl_4$	
Pt = 33,5 %	Pt = 33.3 %

Somit war erwiesen, dass eine Spaltung im Sinne folgender Gleichung erfolgt war:

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 4H = C_5H_{10}NH + CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$$

Da die Reduktion sich nach vorstehenden Versuchen in alkalischer Lösung nicht in gewünschter Weise zu vollziehen schien, gedachte ich jetzt, dieselbe in saurer Lösung vor sich gehen zu lassen.

Ich löste wieder 10 gr. Piperidoaceton in 50 gr. Wasser, fügte Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu und gab dann je nach Bedürfnis während dreier Tage granuliertes Zink und Salzsäure hinzu. Dann wurde stark alkalisch gemacht, ein Teil abdestilliert und aus dem Destillat die Base mit Hilfe von festem Aetzkali abgeschieden.

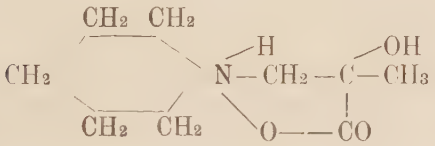
Die Untersuchung ergab, dass das abgeschiedene Oel wieder aus Piperidoaceton bestand, da Schmelzpunkt des Jodmethylats und Platindoppelsalzes mit den entsprechenden Verbindungen des letzteren übereinstimmten.

Wieder war also die Reduktion nicht weit genug gegangen. Ich stellte nun noch einen letzten Versuch derart an, dass ich zur wässrigen Lösung des Piperidoacetons

Natriumamalgam von 4 % hinzuthat und in dem Masse, wie sich Aetznatron bildete, immer Salzsäure hinzufügte, so dass die Flüssigkeit immer schwach sauer reagierte. Aber auch hierdurch wurde die gewünschte Reduktion nicht herbeigeführt, da in diesem Falle im Reaktionsprodukt wieder Piperidin und Isopropylalkohol nachzuweisen war, sich also wieder eine Spaltung des Piperidoacetons vollzogen hatte.

Nach den vorstehenden Versuchen scheint es also nicht möglich zu sein, das Piperidoaceton zu dem entsprechenden sekundären Alkohol zu reduzieren, weder in alkalischer, noch in saurer Lösung, denn in beiden Fällen tritt, wenn die Reduktion nicht sehr energisch ist, überhaupt keine Einwirkung von Wasserstoff ein; ist sie aber energisch und lange andauernd, so wird das Piperidoaceton gespalten in Piperidin und Aceton, welch' letzteres dann weiter zu Isopropylalkohol reduziert werden kann.

Piperidooxyisobuttersäure.



Diese Verbindung konnte sehr leicht und mit guter Ausbeute folgendermassen dargestellt werden:

20 gr. Piperidoaceton wurden mit einem Ueberschuss (20 gr.) wasserfreier Blausäure gemischt und die Mischung gut verkorkt bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Sie hatte dabei eine bräunliche Färbung angenommen.

Jetzt wurde mit der etwa vierfachen Menge concentrierter Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler gelinde erwärmt, worauf die Verseifung unter lebhafter Reaktion vor sich ging. Dann wurde das durch ausgeschiedenes

Chlorammonium breiig gewordene Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und in einer offenen Schale unter Ersatz des verdampfenden Wassers einige Zeit gekocht, um die aus der überschüssigen Blausäure gebildete Ameisensäure möglichst zu entfernen, worauf mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und wieder längere Zeit gekocht wurde, um auch das gebildete Ammoniak möglichst zu beseitigen. Sodann wurde nach vorheriger genauer Neutralisation mit Salzsäure auf dem Wasserbade vollständig eingedampft und der dabei verbleibende salzartige Rückstand nach dem Zerreiben einige Male mit absolutem Alkohol ausgekocht. Die vereinigten Auszüge wurden wieder eingedampft und der krystallinische Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren konnte die Säure rein weiss in kleinen glänzenden Krystallen erhalten werden.

In Wasser löst sich die Säure sehr leicht, in Alkohol schwer, leichter in heissem. In Aether ist sie gar nicht löslich und kann durch denselben aus ihrer alkoholischen Lösung gefällt werden, was ebenfalls ein gutes Verfahren zu ihrer Reindarstellung ist. Ebenso ist sie in Chloroform unlöslich.

Der Schmelzpunkt wurde bei 234° gefunden.

Jedenfalls stellt die Säure ein inneres Salz dar, was sowohl aus ihrer neutralen Reaktion, wie auch aus den Eigentümlichkeiten ihres Kupfersalzes hervorgeht.

Nur sehr starke Basen vermögen den Ring, den das innere Salz bildet, zu sprengen. Von Karbonaten nur die der Alkalien und das Kupferkarbonat, weil hier eben die Möglichkeit gegeben ist, die so beständige Kupriammoniumverbindung zu liefern. Zink, Nickel und Kobaltkarbonat sind ohne Einwirkung.

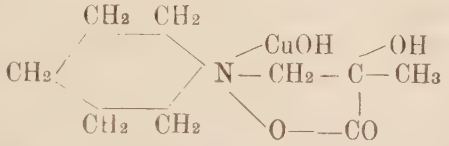
Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,2810 gr. gaben 0,5938 gr. CO_2 und 0,2312 H_2O.

0,2352 gr. gaben 15,6 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 770 mm.

Berechnet für $C_6H_{17}NO_3$	Gefunden
C = 57,75 %	C = 57,63 %
H = 9,09 „	H = 9,26 „
N = 7,49 „	C = 7,76 „

Piperidooxyisobuttersaures Kupfer.



Das Kupfersalz wurde dergestalt dargestellt, dass noch feuchtes, sehr gut ausgewaschenes Kupferhydroxyd im Ueberschuss in die wässrige Lösung der Säure eingetragen, gut durchgeschüttelt und nach einigem Stehen bis zum Sieden erhitzt wurde.

Aus dem tiefblau gefärbten Filtrat waren keine Krystalle zu erzielen, das Salz blieb beim Eindampfen nur als blaue, zunächst gummiartige, bald aber spröde Masse zurück. Dieselbe wurde zerrieben, einige Zeit bei 100° getrocknet und so zur Analyse verwendet.

Es war ausserordentlich leicht löslich in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether und Benzol. Versuchte man, es aus der alkoholischen Lösung mit Aether zu fällen, so schied es sich in Gestalt öliger Tropfen ab.

Ausserdem war es stark hygroskopisch.

Eine Analyse ergab ungefähr die doppelte Menge Kupfer, welche man hätte erwarten sollen. Nach diesem Ergebnis muss man annehmen, dass ein basisches Salz vorliegt, und zwar ist es sehr wahrscheinlich, dass das Kupferatom mit

einer Valenz am Stickstoff gebunden ist, während die andere die Hydroxylgruppe trägt. Dafür stimmen die Analysen gut. 0,2384 gr. gaben 0,0706 gr. Cu_2S. 0,2056 gr. gaben 9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 762 mm.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Cu = 23,68 %	Cu = 23,64 %
N = 5,26 „	N = 4,99 „

Ein weiterer Umstand, der für die Bindung des Kupferatoms an das Stickstoffatom spricht, ist der, dass es wie alle Kupriammoniumsalze eine so intensiv blaue Farbe zeigt und unter anderm auch die grösste Aehnlichkeit mit dem Glykokollkupfer besitzt, aus dessen Verhalten gegen Aetznatron mit Sicherheit hervorgeht, dass es das Kupferatom direkt an Stickstoff gebunden enthält.

Setzt man zu einer verdünnten, doch noch stark blauen Lösung einen Tropfen Salzsäure, so tritt, wie beim Glykokollkupfer sofort Entfärbung ein, weil das gebildete $CuCl_2$ in der grossen Verdünnung garnicht mehr sichtbar ist.

Alkalisalze der Piperidooxyisobuttersäure.

Ein Teil Piperidooxyisobuttersäure wurde in Wasser gelöst, genau die berechnete Menge Natriumbikarbonat hinzugefügt, einige Zeit gekocht, um die Kohlensäure zu vertreiben und dann in einem Krystallisierschälchen langsam eindunsten gelassen.

Dabei blieb das Natriumsalz nur als dicker, hygroskopischer Syrup zurück, der auch nach längerem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigte.

Ebenso wenig gelang es, ein Kaliumsalz krystallisiert zu erhalten.

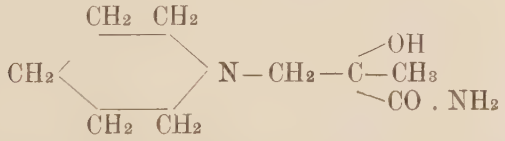
Salze, in denen sich die Säure als Base verhält zu erlangen, gelang ebenfalls nicht, ebensowenig, wie die Darstellung eines Platin- und Golddoppelsalzes.

Versuch, die Ester der Piperidooxyisobuttersäure darzustellen.

Dieses wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren derart versucht, dass die Säure in dem betreffenden Alkohol gelöst (versucht wurden Methyl- und Aethylalkohol), Salzsäureregas unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet und dann 24 Stunden stehen gelassen wurde. Dann wurde die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei aber stets die unveränderte Säure zurückblieb. Eine Erklärung hierfür dürfte vielleicht darin zu suchen sein, dass die Ringsprengung, die doch der Esterifizierung vorangehen muss, nicht durch Säuren bewirkt wird.

Den Umweg über das Silbersalz konnte ich nicht einschlagen, da eine Silberlösung, besonders in der Wärme stark reduziert wird.

Piperidooxyisobuttersäureamid.



10 gr. Piperidoaceton mischte ich mit der gleichen Menge wasserfreier Blausäure und liess bis zum nächsten Tage stehen. Hierbei hatte sich dann wieder das Cyanhydrin des Piperidoacetons gebildet. Jetzt fügte ich die etwa drei bis vierfache Menge concentrierter Salzsäure hinzu und leitete die Verseifung wie bei der Darstellung der Piperidooxyisobuttersäure durch Anwärmen ein. Sobald dieselbe aber begonnen, mässigte ich sie durch Einstellen des Kolbens in

kaltes Wasser, um die Verseifung nicht vollständig bis zur Säure vor sich gehen zu lassen.

Nach Zufügen von Natronlauge schieden sich reichliche Mengen feiner Krystallnadeln ab, welche durch wiederholtes Lösen in verdünnten Säuren und nachheriges Abscheiden durch Natronlauge, oder auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser rein weiss zu erhalten waren.

Sie erwiesen sich sowohl durch Analyse, wie auch durch ihre leichte Verseifbarkeit zu Piperidooxyisobuttersäure durch Kochen mit verdünnten Alkalien oder Säuren als das Piperidooxyisobuttersäureamid Die Reaktion war also noch folgenden Gleichungen verlaufen:

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + HCN =$$
$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COH \cdot CH_3$$
$$\diagdown CN$$
$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COH \cdot CH_3 + H_2O =$$
$$\diagdown CN$$
$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COH \cdot CH_3$$
$$\diagdown CO \cdot NH_2$$

Das Amid ist schwer löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, etwas mehr in Wasser, leicht in heissem.

In verdünnten Säuren löst es sich leicht unter Salzbildung; durch Alkalien wird es aus diesen Lösungen wieder krystallinisch abgeschieden.

Der Schmelzpunkt wurde zu 153° gefunden.

Die Analyse ergab folgende Daten:

0,2526 gr. gaben 0,1461 gr. CO_2 und 0,0253 gr. H_2O.

0,1588 gr. gaben 20,5 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 765 mm.

Berechnet für $C_8H_{15}N_2O_2$:	Gefunden
C = 58,06 %	C = 57,80 %
H = 9,68 „	H = 10,03 „
N = 15,05 „	N = 14,86 „

Salze des Piperidooxyisobuttersäureamids.

Wie schon erwähnt löst sich das Amid sehr leicht in verdünnten Säuren unter Salzbildung auf. Leider aber gelang es mir nicht, auch nur eines in krystallisiertem Zustande zu erhalten, trotzdem die verschiedensten Säuren zur Untersuchung herangezogen wurden.

Sie blieben beim Eindunsten immer in Form eines zähen, gummiartigen Körpers zurück, der im Exsiccator zwar allmählich fester wurde, an der Luft aber bald wieder unter Wasseranziehung zerfloss.

Da unter diesen Umständen auf eine stimmende Analyse nicht zu rechnen war, andrerseits ein sehr schön krystallisierendes Platin und Golddoppelsalz erhalten wurde, so verzichtete ich auf dieselbe.

Platindoppelsalz des Piperidooxyisobuttersäureamids.

$$(C_5H_{10}N-CH_2-\overset{\overset{OH}{/}}{\underset{\underset{CONH_2}{\backslash}}{C}}-CH_3, HCl)_2 PtCl_4$$

Etwa ein halbes Gramm Amid löste ich in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und fügte dann einen Ueberschuss concentrierter Platinchloridlösung hinzu. Beim Stehen im Exsiccator schied sich das Salz bald in prachtvollen, sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen ab, welche von der Mutterlauge getrennt und mit wenig Wasser gewaschen wurden.

Das Salz ist etwas löslich in Wasser, weniger in Alkohol, gar nicht in Aether.

Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,0900 gr hinterliessen beim Glühen 0,0220 gr Pt.

Berechnet	Gefunden:
für $(C_9H_{18}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$	
Pt = 24,84 %	Pt = 24,44 %.

Golddoppelsalz des Piperidooxyisobuttersäureamids.

Fügt man zu einer salzsauren Lösung des Amids Goldchloridlösung, so scheidet sich das Doppelsalz sofort in Form öliger Tropfen ab. Dieselben verwandeln sich aber sehr schnell in ein fein krystallinisches Pulver, welches mit Wasser gewaschen analysenrein war.

In Wasser ist dasselbe nur wenig löslich, leicht jedoch in Alkohol.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 145°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0860 gr hinterliessen beim Glühen 0,0320 gr Au.

Berechnet	Gefunden:
für $C_9H_{18}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	
Au = 37,47 %	Au 37,20 %.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Privatdocenten Dr. R. Stoermer ausgeführt. Sei es mir auch an dieser Stelle vergönnt, genanntem Herrn ebenso wie auch dem Leiter des Institus, Herrn Professor Dr. A. Michaëlis für das rege Interesse, welches sie meiner Arbeit entgegenbrachten, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.